

Quick Search

Advanced Search

Number Search

Last Results list

My patents list

Classification Search

Help

Quick Help

- 1) Why are some tabs grey for certain documents?
- 2) Why does a list of documents with the title also published as separate documents and what are these documents?
- 3) What does A1, A2, A3 and B mean after an EP publication number, what appears sometimes under the also published as list?
- 4) What is a cited document?
- 5) Why do I sometimes see the abstract of a corresponding document?
- 6) What is a model?

VISCOELASTIC COMPOSITION

Patent number: JP3177412

Publication date: 1991-08-01

Inventor:

MASUHARA KENICHI, KATO RYOICHI,
TSUBURAYA HIROSHI, TANAKA YUTAKA,
YOSHII KAZUO, MIYOSAWA YOSHIKI, HIKITA
HIDEO

Applicant:

NISSHIN STEEL CO. LTD., KANSAI PAINT CO.
LTD.

Classification:

International:

F16F15/02; C08G18/10; C08G18/42; C08G18/58;
C08G18/80; C08G59/00; C08L63/00; C08L67/00;
C08L67/02; C09K3/00; C09K3/00; F16F15/02;
C08G18/00; C08G59/00; C08L63/00; C08L67/00;
C09K3/00; C09K3/00; (IPC1-7): C08G18/58;
C08L63/00; C08L67/02; F16F15/02

European:

Application number: JP19890314272, 19891205

Priority number(s): JP19890314272, 19891205

View 11249000 patent family

Report a data error here

Abstract of JP3177412

PURPOSE: To provide the title composition excellent in adhesivity and vibration damping characteristics both at normal and higher temperatures, to be used for composite-type vibration dampers, comprising a polyester resin blend of specified composition, epoxy resin and blocked tolylenedisocyanate prepolymer as crosslinking agent, CONSTITUTION: The objective composition comprising, as resin components, (A) a polyester resin blend consisting of (1) 10-90wt. % of a polyester resin having ≤ -10 deg C Tg, (B) an epoxy resin 600-2400 in number-average molecular weight and 300-1200 in epoxy equivalent, and having -10-30 deg C Tg and (3) 0-50wt. % of a third polyester resin having >30 deg C Tg, (B) an epoxy resin 600-2400 in number-average molecular weight and 300-1200 in epoxy equivalent, and (C) a tolylenedisocyanate having two or more blocked NCO groups. The component B is pref. a bisphenol A type epoxy resin from the viewpoint of the adhesivity of the present composition.

Data supplied from the esp@cerat database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平3-177412

⑮ Int. Cl.³C 08 G 18/58
C 08 L 63/00

識別記号

NEK
NJV
NJX

庁内整理番号

7602-4J
8416-4J
8416-4J※

⑬ 公開 平成3年(1991)8月1日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 粘弾性組成物

⑯ 特 願 平1-314272

⑰ 出 願 平1(1989)12月5日

⑱ 発 明 者 増 原 憲 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑱ 発 明 者 加 藤 良 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑱ 発 明 者 圓 谷 浩 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑱ 発 明 者 田 中 豊 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社内
 ⑱ 発 明 者 吉 井 和 雄 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
 ⑲ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
 ⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外2名
 最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

粘弾性組成物

2 特許請求の範囲

(1) ガラス転移温度(T_g)が-10℃より低いポリエステル樹脂10～90重量%、T_gが-10℃～30℃のポリエステル樹脂10～90重量%およびT_gが30℃を超えるポリエステル樹脂0～50重量%からなるポリエステル樹脂混合物(A)、

数平均分子量が600～2400でかつエポキシ当量300～1200のエポキシ樹脂(B)、および

ブロック化された2個以上のイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートプレポリマー

(C)

を樹脂成分とすることを特徴とする粘弾性組成物。

(2) トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)が、トリレンジイソシアネートとひまし油とを活性水素に対してイソシアネート基が当量以上

となる割合で反応させることにより得られるポリイソシアネートのイソシアネート基をブロック化したものである請求項1記載の粘弾性組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は粘弾性組成物に関し、特に、家電製品、建材、車両などの構造体の構造部材の全部又は一部を構成して、その構造体の振動を減少させ、騒音を低減させるのに有用な複合型制振材の製造に適した粘弾性組成物に関する。

(従来の技術およびその課題)

近年、一般家庭や職場での作業環境の改善のために、騒音や振動を規制する傾向にある。このような動向に対応するため、騒音源や振動源である金属材料に対して制振性を付与することや制振性能の向上を図ることが要請され、複合型制振材が使用されつつある。

複合型制振材は、金属に加えられる振動エネルギーを粘弾性層が熱エネルギーに変換、消費して、振動によつて発生する騒音を低減させるものであ

る。この制振材は、近年騒音規制のニーズに対応して、洗濯機、自動車のオイルパンや、ドア、床、シャッター等の建材などに使用されてきている。

この制振材は、通常、互に相対面した金属板や2重金属管などの金属の中間に粘弾性材料を挟みこんだものである。

従来、そのような用途に用いられる制振材用粘弾性材料として、ポリエステル系では、例えば、グリコール類とフタル酸類とからなるガラス転移温度(T_g)が $0 \sim 60^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂、およびこの樹脂にエポキシ樹脂を混合した組成物が提案されている(特開昭50-143880号公報参照)。しかしながら、上記提案の樹脂および組成物はポリエステル樹脂として T_g が 0°C 以上のもののみが使用されていて、振動減衰特性が不十分であり、またプレス加工などの厳しい加工に対して接着強度が不足しているため、複合型制振材にずれが生じやすく、さらにプレス加工後に焼付工程に付すこともあるが、上記粘弾性材料はまったく乃至ほとんど架橋が生じないため、焼付の

際に却つて口開き現象を起こしたり、流出してしまうという問題があつた。

(課題を解決するための手段)

複合型制振材用の粘弾性組成物は、その要求特性として第一に、接着性が優れていること、実用的には、 -20°C 程度の低温から 60°C 程度までのプレス成型などの加工時の温度で優れた接着性を示すこと、また加工後、粘弾性組成物は 180°C 程度の高温での焼付工程に付されていることもあるので、焼付温度付近で粘弾性組成物が流出せず、ある程度の接着力(通常、 T 型剥離強度で $1.0\text{ kg}/25\text{ mm}$ 以上)を有することが必要である。また、第二に、振動減衰特性の値が高いことが重要である。これは損失係数の大小によつて表わされる。

本発明者らは、このような観点から、常温だけでなく 180°C 程度の高温でも優れた接着力を示し、かつ振動減衰特性の点でも優れた特性を有する粘弾性組成物を開発すべく鋭意研究の結果、本発明を完成した。

しかして、本発明は、ガラス転移温度(以下、「 T_g 」と略称する)が -10°C より低いポリエステル樹脂 $10 \sim 90$ 重量%、 T_g が $-10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂 $10 \sim 90$ 重量%および T_g が 30°C を超えるポリエステル樹脂 $0 \sim 50$ 重量%からなるポリエステル樹脂混合物(A)、数平均分子量 $600 \sim 2400$ でかつエポキシ当量 $300 \sim 1200$ のエポキシ樹脂(B)、およびブロック化された2個以上のイソシアネート基を有するトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)

を樹脂成分とすることを特徴とする粘弾性組成物を提供するものである。

本発明の組成物は、 T_g の異なる特定の複数のポリエステル樹脂の混合物(A)を使用する点に大きな特徴があり、この混合物(A)と、特定のエポキシ樹脂(B)、および架橋剤としてブロック化されたトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)との組合わせを樹脂成分とするものである。

本発明の組成物は、ポリエステル樹脂として

T_g の異なる特定の2種もしくはそれ以上のものを特定量で使用することによつて、接着強度および振動減衰特性の有効温度幅を著しく拡張することに成功したものである。

以下、本発明の組成物についてさらに詳しく説明する。

(A) ポリエステル樹脂混合物：

本発明の組成物に使用されるポリエステル樹脂混合物(A)は、

- (a) T_g が -10°C より低く、好ましくは $-40^\circ\text{C} \sim -15^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂 $10 \sim 90$ 重量%、好ましくは $20 \sim 80$ 重量%と、
- (b) T_g が $-10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-5^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂 $10 \sim 90$ 重量%、好ましくは $20 \sim 80$ 重量%と、
- (c) T_g が 30°C を超え、好ましくは $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ のポリエステル樹脂 $0 \sim 50$ 重量%、好ましくは $2 \sim 10$ 重量%とからなるものである。

ポリエステル樹脂(a)、(b)および(c)の混合割合が上記の範囲からはずれると、広い温度域において優れた接着強度および振動減衰特性を兼備した組成物を得ることができない。

本明細書においてポリエステル樹脂のT_gは示差走査熱量測定(DSC)によるものである。

上記(a)~(c)のポリエステル樹脂はそれ自体既知の方法に従い、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを、必要に応じて分子量調整のためのモノカルボン酸成分と共に重合させることにより製造することができる。ジカルボン酸成分としては、例えば、ジメチルテレフタル酸、ジメチルイソフタル酸などの芳香族二塩基酸又はその反応性誘導体；アゼライン酸、アジピン酸、無水トリメリット酸などの脂肪族二塩基酸又はその反応性誘導体が挙げられ、また、グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが

20程度の長鎖脂肪族ジカルボン酸又はそのメチルエステルなどのエステル誘導体を二塩基酸成分として多く使用するなどの方法によつて容易に得ることができる。また、T_gが-10~30℃のポリエステル樹脂(b)およびT_gが30℃を超えるポリエステル樹脂(c)は、二塩基酸成分として上記の長鎖脂肪族ジカルボン酸の量を少なくしたり又はなくしたりする方法などにより、酸成分およびアルコール成分を適宜選択することによつて容易に得ることができる。

また、T_gが-10℃より低いポリエステル樹脂(a)およびT_gが-10℃~30℃のポリエステル樹脂(b)はそれぞれ、一般に8,000以上、好ましくは10,000~40,000の数平均分子量をもつことが好ましく、また、これらのポリエステル樹脂(a)および(b)のジカルボン酸成分は、通常、芳香族ジカルボン酸40~70モル%と炭素原子数4~10の脂肪族ジカルボン酸60~30モル%との混合物であることが好ましく、他方、グリコール成分は炭素原子数2~5のアル

キレングリコールであることが好ましい。さらに、分子量調整のためのモノカルボン酸成分としては、安息香酸、p-ブチル安息香酸など例示することができる。

これらのカルボン酸成分とグリコール成分との重合は、通常のポリエステル製造法に従つて行なうことができ、いわゆる直接エステル化法またはエステル変換法のいずれの方法によつて行なつてもよいが、一般には、酸成分を低級アルキルエステルとし、亜鉛化合物やマンガン化合物等のエステル交換触媒の存在下にアルコール成分とのエステル交換反応を行ない、次いでアンチモン化合物やゲルマニウム化合物等の重縮合触媒の存在下に重縮合反応を行なうエステル交換法が適している。この反応は有機溶媒中で行なうこともできる。

生成なるポリエステル樹脂のT_gの調整は、各反応成分の種類および/またはそれらのモル比を適宜変更することにより行なうことができる。例えば、T_gが-10℃より低いポリエステル樹脂(a)は、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの炭素数約6~約

キレングリコールであることが好ましい。

(B) エポキシ樹脂：

本発明の組成物を構成するエポキシ樹脂(B)は、数平均分子量が600~2,400、好ましくは800~1,500の範囲内にありかつエポキシ当量が300~1,200、好ましくは400~1,000の範囲内にあるものが使用される。

そのようなエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂；ビスフェノールF型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂；ブロム化フェノールノボラックエポキシ樹脂、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；フタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸ポリグリシジルエステル等のグリシジルエステル化合物などを例示することができる。これらのうち、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂が接着性の点から特に好ましい。ま

た、これらのエポキシ樹脂はそれぞれ単独で用いてもよく、または2種以上混合して使用できる。

エポキシ樹脂の数平均分子量が600より小さいと、得られる組成物の振動減衰特性は優れているが、常温で十分な接着強度が得られず、一方、数平均分子量が2,400を越えると、ポリエステル樹脂との相溶性が不十分となるだけでなく、得られる組成物の高温(150~180℃)での接着強度が著しく低下し、振動減衰特性も低下する。

(C) ブロック化トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)：

本発明の組成物を構成する第3の成分であるブロック化トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)は、トリレンジイソシアネートと活性水素含有化合物とを、該化合物の活性水素に対してイソシアネート基が当量以上となる割合で反応させてイソシアネート基を少なくとも2個有するプレポリマーを生成せしめ、次いでこのプレポリマーをブロック剤とそれ自体既知の方法で活性水素をも

ール系、尿素系、カルバミン酸系、イミン系、オキシム系などのブロック剤がいずれも使用できるが、特にフェノール系、オキシム系、ラクタム系、イミン系などのブロック化剤が有効に使用される。

広い温度域での優れた接着力および低温振動減衰特性という観点から、上記のトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)の製造に用いる活性水素含有化合物としてはひまし油が好適であり、また、ブロック剤としては特にメチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノオキシムなどのオキシムを用いることが望ましい。

ブロック化されたトリレンジイソシアネートプレポリマー(C)は、加熱によつてブロック化剤が解離し、イソシアネート基が再生してポリエステル樹脂混合物(A)および／またはエポキシ樹脂(B)と反応する架橋剤として機能する。

粘弾性組成物：

本発明の組成物におけるポリエステル樹脂混合物(A)、エポキシ樹脂(B)およびブロック化トリ

レンジイソシアネートプレポリマー(C)のそれぞれの配合割合は厳密に規制されるものではなく、該組成物の用途等に応じて変えることができるが、一般には、ブロック化トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)は、ポリエステル樹脂混合物(A)中の水酸基量に対して、該プレポリマー(C)中の解離再生するイソシアネート基が0.5~1.5当量、特に0.7~1.2当量の範囲内となる割合で使用することができ、また、エポキシ樹脂(B)は、ポリエステル樹脂混合物(A)100重量部に対して2~10重量部、好ましくは3~8重量部の範囲内で使用するのが好都合である。

トリレンジイソシアネートと反応させうる活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、水添ビスフェノールA、キシレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ペンタエリストール、ソルビトール、ひまし油などの低分子活性水素含有化合物；または各種ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオールなどの高分子活性水素含有化合物などが挙げられ、またブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、アミン系、イミダゾ

レンジイソシアネートプレポリマー(C)のそれぞれの配合割合は厳密に規制されるものではなく、該組成物の用途等に応じて変えることができるが、一般には、ブロック化トリレンジイソシアネートプレポリマー(C)は、ポリエステル樹脂混合物(A)中の水酸基量に対して、該プレポリマー(C)中の解離再生するイソシアネート基が0.5~1.5当量、特に0.7~1.2当量の範囲内となる割合で使用することができ、また、エポキシ樹脂(B)は、ポリエステル樹脂混合物(A)100重量部に対して2~10重量部、好ましくは3~8重量部の範囲内で使用するのが好都合である。

本発明の組成物は、上記樹脂成分以外にさらに、顔料、金属粉などの充填剤などを添加剤として含有してもよく、添加剤として導電性物質を配合することにより組成物に導電性を付与し、それを用いて形成される材料をスポット溶接可能な材料とすることもできる。このような目的で使用される導電性物質としては、例えば、ステンレス、亜鉛、錫、銅、黄銅、ニッケル等の金属を粉末状、フレ

ーク状、ファイバー状に加工した金属物質やカーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー等の導電性炭素質物質や粉末状のリン化鉄、さらに微粒子状の樹脂表面に金属ニッケルやカーボンブラックの薄膜を施した導電性ファイラーなどを挙げることができる。これらの充填剤は単独で用いることができ、又は2種類以上を組合せて使用することもできる。

本発明の組成物は、以上に述べた各成分をデイスパー、アトライター、サンドミル、ペブルミル、スチールミル、ロールミル等を用いて均一に混合することにより調製することができる。混合に際して、混合に適した粘度とするなどのために、適当な溶媒を本発明組成物中に配合せしめることができる。

本発明の粘弾性組成物は、金属などの被塗物に塗布し、加熱して硬化させることによつて金属に粘弾性層を形成することができる。上記加熱条件としては、ブロック化されたトリレンジイソシアネートプレポリマーのブロック剤が解離する条件

はじめとし、振動などの衝撃を緩和、減衰させる用途に対して広く使用することができる。

本発明の組成物を用いて複合型制振材を製造する場合、その方法としては、例えば、0.2～1.2mm程度の厚さの金属板にロールコート又はスプレー塗装などにより本発明の組成物を塗布し、約200～約280℃の温度で80～40秒間焼付けることによつて溶媒を実質的に含まない粘弾性層を有する金属板を作成し、このようにして作成した粘弾性層を有する2枚の金属板の粘弾性層面が互に接するようにして重ね合わせ、ロールまたはプレスなどによつて接着させる方法；上記の如くして作成した粘弾性層を有する金属板と粘弾性層を有さない金属板とを粘弾性層を挟むようにして重ね合わせ接着させる方法などが挙げられる。形成される複合型制振材の粘弾性層の厚さは通常、15～30μmの範囲内にあることが好ましい。15μm未満であると均一な樹脂層が得られないだけでなく、十分な接着強度および振動減衰特性も得られず、一方、30μmを越えると焼付工程で溶剤

であれば特に限定されるものではないが、一般的には約120℃～約300℃の温度において約40分～約40秒程度とすることができる。

本発明の組成物からそれを硬化させることにより形成される粘弾性材料は、広い温度範囲にわたつて優れた接着強度を示すと同時に、常温領域での振動減衰特性に優れており、また、加工後焼付工程に付した場合にも、180℃程度の温度で粘弾性層が著しい軟化現象や流出を起こすことなく、複合型制振材とする場合においても端面や加工部の口開き現象を生じない。この特性は、粘弾性組成物にTgの異なる少なくとも2種のポリエステル樹脂混合物を使用しているため広い温度範囲で接着性、振動減衰特性に寄与すること、またエポキシ樹脂が接着性の向上に寄与し、トリレンジイソシアネートプレポリマーが各樹脂成分と有効的に3次元架橋しているため、高温での粘弾性層の著しい軟化や流出を抑え、口開き現象を生じないことに基因すると考えられる。

かくして、本発明の組成物は、複合型制振材を

が完全に蒸発しないで微細な気泡として樹脂層に残留し接着強度を低下させるだけでなく、成型加工時において金属板がズレを生じやすくなる。

上記複合型制振材に用いられる上記の金属板としては、例えば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、銅板、アルミニウム板、ステンレス板等の金属板、およびこれらの金属板にクロメート処理やリン酸塩処理などの表面処理を施した表面処理板等のいずれであつてもよく、また形状としては切り板状、コイル状等であることができる。

上記の如くして製造される複合型制振材料において、本発明の組成物の硬化物によつて構成される制振部分は、自動動的粘弾性測定器（東洋ポールドウイン社製、MODEL RHEOVIBRON DDV-II-EA）にて周波数110Hzの条件下で測定したとき、以下に述べる粘弾性特性を有していることが望ましい。

動的ヤング率(E): $10^4 \sim 10^9$ dyne/cm²

損失ヤング率(E'): $10^4 \sim 10^9$ dyne/cm²

損失正接(tan δ)の極大値: 30℃以下

本発明の組成物を用いて作成される複合型制振材料は、厳しい成形加工条件が要求されない建材の分野のみならず、洗濯機などの家電製品、自動車のダッシュパネル、ルーフパネル、フロアパネル等、従来、粘弾性組成物を用いることが困難であつた用途分野においても使用することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明の組成物をさらに具体的に説明する。なお以下の記載において、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。

製造例1 ポリエステル樹脂液の合成

ジメチルテレフタレート 18.3部、ジメチルイソフタレート 11.7部、エチレングリコール 11.9部、ネオペンチルグリコール 20.5部、エステル交換触媒として酢酸亜鉛二水和物 118mg、重縮合触媒として三酸化アンチモン 246mgを1ℓのオートクレーブに仕込み、160～210℃に加熱し、エステル交換反応を行い、約2時間後理論量のメタノールが溜出した時点でエステ

テレフタル酸ジメチル : 13.7部
 イソフタル酸ジメチル : 20.9部
 アジピン酸 : 27.1部
 エチレングリコール : 4.8部
 ジエチレングリコール : 15.3部
 ネオペンチルグリコール : 18.2部

ここで得られた樹脂Bの特性値はつぎの通りであつた。

Mn 数平均分子量 : 13,000
 Tg ガラス転移点 : 0℃(DSC法)
 酸価 : 11.4
 OH価 : 7.5

この樹脂を加熱残分が50%になるように、シクロヘキサノンで希釈した。

商品名ベツコライトM-6203-45S(大日本インキ化学工業(株)製、加熱残分45%のオイルフリーポリエステル樹脂液)中のポリエステル樹脂をポリエステル樹脂Cとした。この樹脂の特性値は下記のとおりであつた。

ル交換反応を終了した。ここで少量のトリメチルフォスフェートを添加し、200～210℃で30分間攪拌した。次いで220℃に昇温し、アゼライン酸37.6部を添加し、220～230℃で30分間エステル化反応を行なつた。次いで温度を250℃に上げると同時に徐々に減圧し250℃、10mmHgで過剰のグリコールを除去した。さらに昇温と減圧を行ない、次の特性値を有するポリエステル樹脂Aを得た。

Mn 数平均分子量 : 36,000
 Tg ガラス転移点 : -20℃(DSC法)
 酸価 : 1.0
 OH価 : 6.5

さらに、上記樹脂を加熱残分が35%になるように、メチルエチルケトン/シクロヘキサノン=50/50から成る溶剤に希釈した。

製造例2

製造例1に準じて、下記の組成によりポリエステル樹脂Bを合成した。

Mn 数平均分子量 : 8,000
 Tg ガラス転移点 : 65℃
 酸価 : 3
 OH価 : 2.5

製造例3 ブロック化ポリイソシアネート樹脂液の合成

2ℓのフラスコにトリレンジイソシアネートを3モル(522g)仕込み、70℃に昇温した。次に温度を67～69℃にコントロールしながらひまし油1モル(926g)を滴下した。滴下終了後、温度を70℃に保ちながら、NCO価が87になるまで約3～5時間攪拌を続けた。ついで40℃まで冷却後、メチルイソブチルケトオキシム3モル(345g)を滴下した。NCO価が0となるまで反応させた後、セロソルブアセテート/スワゾール1000(コスモ石油(株)製、芳香族石油系溶剤)-50/50からなる混合溶剤で希釈し、オキシムでブロック化された、トリレンジイソシアネートとひまし油との付加物であるイソシアネート樹脂aの固形分約60%の溶液を得た。得ら

れた樹脂液の特性値は次のとおりであつた。

ブロック化NCO基含有量： 5.2%
 加熱残分： 59.6%
 粘度： 560 CPS

製造例4

コロネートL (日本ポリウレタン工業(株)製、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量13.2%) 318部に、40℃で、メチルイソブチルケトンオキシム115部を滴下し、NCO価が0となるまで反応させた後、セロソルブアセテート/スワゾール1000-50/50からなる溶剤で希釈し、固形分約60%の、オキシムでブロックされた、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂bの固形分約60%の溶液を得た。

製造例5 (比較用)

コロネートL 318部のかわりにコロネートHL (日本ポリウレタン工業(株)製、ヘキサメレンジイソシアネートとトリメチロールプロパ

ンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量12.8%) 328部を使用する以外は製造例4と同様に行ない、オキシムでブロックされた、ヘキサメレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂cの固形分約60%の溶液を得た。

ンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量12.8%) 328部を使用する以外は製造例4と同様に行ない、オキシムでブロックされた、ヘキサメレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂cの固形分約60%の溶液を得た。

製造例6 (比較用)

コロネートL 318部のかわりにタケネートD-140N (武田薬品(株)製、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物溶液、固形分75%、NCO含有量10.5%) 400部を使用する以外は製造例4と同様に行ない、オキシムでブロックされた、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物であるイソシアネート樹脂dの固形分約60%の溶液を得た。

実施例1

ステンレス製ビーカーに製造例1で得た35%ポリエステル樹脂A液106.9部(固形分37.4部)、製造例2で得たポリエステル樹脂B液7

4.8部(固形分37.4部)、45%ポリエステル樹脂C液7.1部(固形分3.2部)、製造例3で得た60%イソシアネート樹脂a液31.2部(固形分18.7部)、およびメチルイソブチルケトンに溶解した40%エビコート1001液8.3部(固形分3.3部)を配合し、均一に攪拌して粘弾性組成物を得た。

実施例2～7および比較例1～8

表1に示す配合とする以外、実施例1と同様に行ない、各々の組成物を得た。なお、エポキシ樹脂は、固形分40%となるよう、メチルイソブチルケトンに溶解した液として使用した。また、表1における各樹脂の配合量は固形分表示とした。

表-1において使用したエポキシ樹脂は、いずれもシエル化学社製のエポキシ樹脂であり、数平均分子量およびエポキシ当量は下記のとおりである。

エビコート 828： 数平均分子量約350、
 エポキシ当量約190。

[試験方法]

(1)粘弾性組成物の硬化物の粘弾性特性：

各粘弾性組成物をブリキ板に乾燥膜厚が45μmとなるように塗布し、素材到達温度240℃となるよう60秒間焼付けた後、塗膜を剥離し、この塗膜の動的ヤング率Eおよびtanδの極大値温度を、自動動的粘弾性測定器[東洋ポールドウイン社製、モデルレオバイブロンDDV-II-EA]を用い、周波数110Hzにて測定した。動的ヤング率Eは20℃で測定した。

以下の各試験は、複合型制振材としての性能試験である。

複合型制振材の作成

0.8×150×300mmのクロメート処理合金化亜鉛メッキ鋼板(商品名ベントイトPF、日新製鋼製)を2枚1組で使用し、各2枚の鋼板のそれぞれの片面に表-1の粘弾性組成物をバーコートにて乾燥膜厚が23μmになるように塗布し、2枚の金属板を同時に雰囲気温度が270℃の乾燥器に入れ60秒間焼付した。この時のPMT(金属板の最高到達温度)は240℃であつた。焼付工程終了直後に粘弾性組成物の塗布面同志を重ね合せゴムロールで圧着し、平行な2枚の金属板の間に粘弾性層を有する複合型制振材を作成した。

(2)振動減衰率:

作成した複合型制振材について、電磁加振法により測定した。測定温度は20℃測定周波数は200Hz、500Hzとした。また、複合型制振材を180℃で20分間再加熱したものについても同様に測定した。

(3)接着強度:

作成した複合型制振材を幅25mmに切断し、

した。

(6)耐湿性試験後のT型剥離強度:

幅25mmに切断した複合型制振材を温度50℃、湿度98%RH以上の湿潤試験器中で480時間湿潤させた後、取出して室温に24時間放置したもののT型剥離強度を測定した。

表-1に示したようにガラス転移点の異なる2種以上のポリエステル樹脂、トリレンジイソシアネート系のブロック化イソシアネートプレポリマーおよびエポキシ樹脂としてエピコート1001またはエピコート1004を用いた粘弾性組成物は複合型制振材に使用した場合、初期および再加熱後の接着強度が高く、また高温でも高い接着力を示すとともに振動減衰率も大きく良好な振動減衰特性を示した。また実用的な耐久性試験である耐沸騰水浸漬試験後、耐湿性試験後のいずれにおいても接着強度の低下が認められないか低下率が低かつた。

この試料のT型剥離強度および引張剪断強度を測定した。T型剥離強度については、試料を200mm/分の引張り速度でT型剥離し測定した。引張り剪断強度はJIS K-6850の試験法に基づいて5mm/分の引張り速度で測定した。測定温度は、いずれの方法も20℃とした。また、複合型制振材を180℃で20分間再加熱したものについても同様に接着強度を測定した。

(4)高温でのT型剥離強度:

幅25mmに切断した複合型制振材を雰囲気温度が180℃の乾燥器で5分間加熱した後、取出し、即座にバネ秤でT型剥離強度を調べた。なお加熱工程での端面の口開き現象を防止するためには、一般に約1kg/25mm以上の強度が必要である。

(5)沸騰水浸漬試験後のT型剥離強度:

幅25mmに切断した複合型制振材を沸騰水に24時間浸漬した後、取出して室温に24時間放置したもののT型剥離強度を測定

表-1

				実 施 例								
				1	2	3	4	5	6	7	8	
樹 脂 組 成	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂 A Tg: -20℃		37.4	39.0	47.6	23.8	37.4	37.4	35.7	43.7	
		" B Tg: 0℃		37.4	39.0	23.8	47.6	37.4	37.4	35.7	26.9	
		" C Tg: 65℃		3.2		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	7.4	
	ブロック化ポリ イソシアネート樹脂	イソシアネート樹脂 a		18.7	18.7	18.7	18.7					
" b						18.7	18.7	18.7				
" c												
" d												
エポキシ樹脂	エピコート 828		3.3	3.3	7.5	7.5	3.3	3.3	7.5	3.3		
	エピコート 1001											
	エピコート 1004											
	エピコート 1007											
粘弾性組成物の 硬化物の粘弾性特性				動的ヤング率 E (×10 ⁴)	3.2	2.4	1.1	8.7	3.8	3.7	4.4	3.1
				tan δ の極大値温度 (℃)	20.5	19.0	15.5	26.0	22.5	22.8	23.9	19.0
複 合 型 制 振 材 の 試 験 結 果	初 期	振動減衰率		200 Hz	0.102	0.112	0.170	0.085	0.084	0.080	0.075	0.112
				500 Hz	0.112	0.122	0.181	0.095	0.089	0.086	0.075	0.122
	接 着 強 度	T型剝離強度 kg/25mm		16.9	14.1	16.1	17.0	16.9	17.9	17.8	16.9	
		引張り剪断強度 kgf/cm ²		144	128	141	142	143	148	153	142	
	再 加 熱 後	振動減衰率		200 Hz	0.095	0.104	0.162	0.079	0.073	0.073	0.070	0.107
				500 Hz	0.108	0.118	0.170	0.081	0.081	0.081	0.071	0.113
	接 着 強 度	T型剝離強度 kg/25mm		20.2	14.5	16.8	17.8	21.8	23.5	23.6	20.3	
		引張り剪断強度 kgf/cm ²		169	132	149	146	171	173	172	167	
	高温でのT型剝離強度 kg/25mm				2.5	2.0	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0
	T型剝離強度 (kg/25mm)				16.2	13.0	13.6	17.1	15.4	15.7	15.6	16.3
沸騰水試験後 耐湿性試験後				16.8	13.9	14.5	17.2	14.6	15.6	14.5	16.6	

表-1 (続き)

				比 較 例						
				1	2	3	4	5	6	7
樹 脂 組 成	ポリエステル樹脂		ポリエステル樹脂 A Tg: -20℃	73.6	73.6	37.4	37.4	37.4	37.4	37.4
			" B Tg: 0℃			37.4	37.4	37.4	37.4	37.4
			" C Tg: 65℃			3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	ブロック化ポリ イソシアネート樹脂		イソシアネート樹脂 a	18.9	18.9	18.7	18.7	18.7	18.7	18.7
" b										
" c										
" d					18.7					
エポキシ樹脂		エビコート 828	7.5	7.5	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
		エビコート 1001								
		エビコート 1004								
		エビコート 1007								
粘弾性組成物の 硬化物の粘弾性特性			動的ヤング率 E (×10 ⁴)	0.85	13.0	1.8	1.5	3.2	3.1	2.7
			tan δ の極大値温度 (℃)	12.5	34.0	17.5	16.0	18.5	20.2	19.7
複 合 型 制 振 材 の 試 験 結 果	初 期	振動減衰率	2 0 0 Hz	0.275	0.055	0.101	0.106	0.142	0.060	0.104
			5 0 0 Hz	0.295	0.066	0.110	0.117	0.153	0.065	0.113
	接 着 強 度	T型剝離強度	kg/25mm	8.3	16.8	8.9	10.6	10.6	15.6	12.8
		引張り剪断強度	kgf/cm ²	34	139	46	65	81	133	104
	再 加 熱 後	振動減衰率	2 0 0 Hz	0.250	0.043	0.093	0.097	0.130	0.050	0.091
			5 0 0 Hz	0.273	0.056	0.103	0.111	0.146	0.057	0.098
	接 着 強 度	T型剝離強度	kg/25mm	8.7	17.3	9.4	11.4	12.2	19.2	14.5
		引張り剪断強度	kgf/cm ²	35	152	56	73	105	152	118
	高温での T 型剝離強度			kg/25mm	0.8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5
T 型剝離強度 (kg/25mm)		沸騰水試験後	1.6	5.5	2.3	6.1	4.6	5.8	5.5	
		耐湿性試験後	4.9	6.7	4.8	8.9	4.8	10.9	10.2	

第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

C 08 L 67/02
// F 16 F 15/02

識別記号

LNZ Q

庁内整理番号

8933-4 J
6581-3 J

②発明者 三代 沢 良 明

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

②発明者 正 田 秀 夫

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内